

⑤

Int. Cl. 2:

**C 07 C 47/56**

①⑨ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 07 C 49/82

C 07 C 45/00

**DEUTSCHES**



**PATENTAMT**

**DT 26 18 055 A 1**

⑪

# **Offenlegungsschrift 26 18 055**

⑫

Aktenzeichen:

P 26 18 055.2

⑬

Anmeldetag:

24. 4. 76

⑭

Offenlegungstag:

10. 11. 77

⑮

Unionspriorität:

⑮ ⑮ ⑮

⑯

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von aromatischen o-Hydroxyaldehyden und o-Hydroxyketonen

⑰

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

⑱

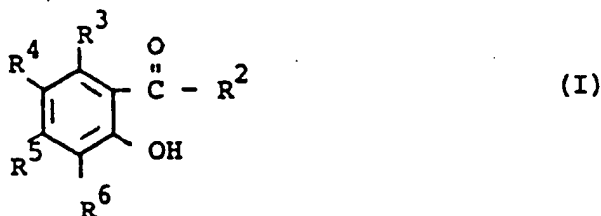
Erfinder:

Imre, Laszlo, Dr.; Leopold, Hans-Gerhard;  
Wedemeyer, Karlfried, Dipl.-Chem. Dr.; 5000 Köln

**DT 26 18 055 A 1**

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von aromatischen o-Hydroxyaldehyden und o-Hydroxyketonen der allgemeinen Formel

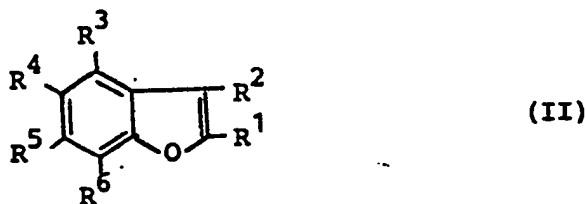


in der

$R^2$  für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Aryl steht und

$R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, die Nitrogruppe oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkaryl oder Aryl stehen, wobei die Reste  $R^3$  und  $R^4$ ,  $R^4$  und  $R^5$  oder  $R^5$  und  $R^6$  auch jeweils gemeinsam einen carbocyclischen Ring bilden können,

dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel



in der

$R^1$  für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Aryl steht und

$R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  die oben angegebene Bedeutung besitzen,

in Gegenwart von Katalysatoren mit molekularem Sauerstoff oxidiert und gegebenenfalls anschließend das erhaltene Oxidationsprodukt entweder thermisch zersetzt oder mit Wasser umgesetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren Verbindungen der Übergangselemente der ersten, zweiten und dritten Übergangsreihe sowie der Actiniden verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren Verbindungen der Elemente Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer und Zink; Molybdän, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Silber und Cadmium; Cer, Tantal, Wolfram, Rhenium, Osmium, Iridium, Platin und Gold; und Uran verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Temperaturen zwischen 0 und 220°C arbeitet.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Temperaturen zwischen 15 und 160°C oxidiert.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart einer Initiator-Radikale bildenden Verbindungen oxidiert.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man zu Beginn der Oxidation kurzzeitig auf eine Temperatur oberhalb der Reaktionstemperatur erhitzt.

23. April 1976

erfahren zur Herstellung von aromatischen o-Hydroxy-  
aldehyden und o-Hydroxyketonen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von  
aromatischen o-Hydroxyaldehyden und o-Hydroxyketonen durch  
Oxydation entsprechender Verbindungen mit Benzofuran-Struktur.

Die Oxydation von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen  
mit Ozon unter Bildung zweier Carbonylfunktionen, die  
sogenannte Ozonspaltung, ist ein bekanntes Verfahren  
(Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band VII/1,  
1954, Seiten 333 bis 345). Es hat jedoch keine technische  
Bedeutung erlangen können, da die Herstellung und Hand-  
habung von Ozon aufwendig ist, die als Zwischenprodukte  
erhaltenen Ozonide größtenteils hochexplosiv sind und  
die Reaktion im allgemeinen nicht selektiv verläuft, son-  
dern verschiedene Reaktionsprodukte ergibt, deren Trennung  
aufwendig ist. Zum Beispiel erhält man bei der Ozonolyse  
von Benzofuran und nachfolgender Zersetzung des gebildeten  
Ozonids mit Wasser Salicylsäure, Salicylaldehyd, Brenzkate-  
chin, Ameisensäure, Kohlensäure und undefinierte Harzpro-  
dukte (Berichte Band 73 (1940), Seiten 522 bis 524, 526, 527).

Le A 17 049

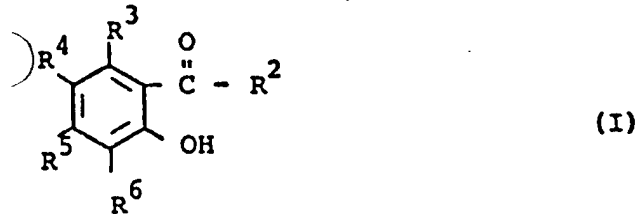
709845/0145

BAD ORIGINAL

COPY

Weiter ist zur oxidativen Aufspaltung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen die Umsetzung mit Singlett-Sauerstoff bekannt (Chemical Reviews, Band 71 (1971), Seiten 422 bis 424); doch ist dieses Verfahren technisch nicht durchführbar und hat nur wissenschaftliche Bedeutung.

Es wurde nun gefunden, daß man aromatische o-Hydroxyaldehyde und o-Hydroxyketone der allgemeinen Formel

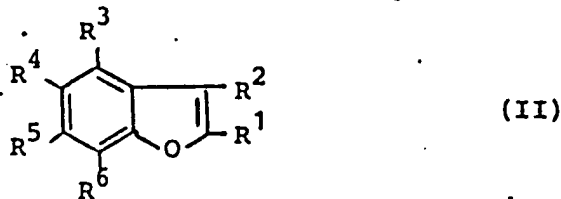


in der

$R^2$  für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Aryl steht und

$R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, die Nitrogruppe oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkyl oder Aryl stehen, wobei die Reste  $R^3$  und  $R^4$ ,  $R^4$  und  $R^5$  oder  $R^5$  und  $R^6$  auch jeweils gemeinsam einen carbocyclischen Ring bilden können,

erhält, wenn man Verbindungen der allgemeinen Formel



in der

$R^1$  für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Aryl steht und

$R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  die oben angegebene Bedeutung besitzen,

709845/0145

Le A 17 049

- 2 -

in Gegenwart von Katalysatoren mit molekularem Sauerstoff oxidiert und gegebenenfalls anschließend das erhaltene Oxydationsprodukt entweder thermisch zersetzt oder mit Wasser umsetzt.

Als gegebenenfalls substituiertes Alkyl kommen geradkettige und verzweigte Alkyle mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen infrage, bevorzugt mit bis zu 6 und insbesondere mit bis zu 3 Kohlenstoffatomen infrage. Bevorzugt seien als Alkyle die isomeren Hexyl- und Pentyl-Reste, Butyl, Isobutyl und tert.-Butyl genannt, insbesondere jedoch Propyl, Isopropyl, Äthyl und Methyl.

Als gegebenenfalls substituiertes Aralkyl kommen araliphatische Reste mit 6 und 10 Kohlenstoffatomen im aromatischen und bis zu 6 Kohlenstoffatomen im aliphatischen Teil infrage, insbesondere Benzyl und Phenyläthyl.

Als gegebenenfalls substituiertes Aryl kommen aromatische Reste mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen infrage, bevorzugt Naphthyl und insbesondere Phenyl.

Als carbocyclische Ringe, die die Reste  $R^3$  und  $R^4$ ,  $R^4$  und  $R^5$  oder  $R^5$  und  $R^6$  gemeinsam bilden können, kommen 5- und 6-gliedrige annellierte Ringe infrage, z.B. ein annellierter Benzolring, der auch substituiert sein kann; jedoch kann der von den beiden Resten R gebildete Ringteil auch aliphatisch, z.B. eine gegebenenfalls substituierte Trimethylen- oder Tetramethylen-Gruppe sein.

Als Halogene seien Fluor, Chlor, Brom und Jod genannt, bevorzugt Brom und insbesondere Chlor.

Als Substituenten der gegebenenfalls substituierten Reste  $R^3$  bis  $R^6$  seien bevorzugt Halogen und Alkyl, insbesondere niederes Alkyl mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl und Äthyl genannt.

709845/0145

Als Katalysatoren kommen für das erfindungsgemäße Verfahren Verbindungen der Übergangselemente der ersten, zweiten und dritten Übergangsreihe sowie der Aktiniden in Betracht, nämlich

Scandium, Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer und Zink;  
Yttrium, Zirkon, Niob, Molybdän, Technetium, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Silber und Cadmium;  
Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Promethium, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium, Lutetium, Hafnium, Tantal, Wolfram, Rhenium, Osmium, Iridium, Platin, Gold und Quecksilber;  
Actinium, Thorium, Protactinium und Uran;

(Holleman - Wieberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 71. bis 80. Auflage, 1971, Seite 672 bis 680).

Besonders bevorzugt werden Verbindungen der nachstehend genannten Elemente als Katalysator verwendet:

Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer und Zink;  
Molybdän, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Silber und Cadmium;  
Cer, Tantal, Wolfram, Rhenium, Osmium, Iridium, Platin und Gold;  
Uran.

Als Verbindungen der vorgenannten Übergangselemente, in denen sowohl nur eines als auch zwei oder mehr dieser Elemente enthalten sein können, kommen in Frage:



Salze anorganischer Säuren, wie der Halogenwasserstoffsäuren, insbesondere Chloride und Bromide, Säuren des Stickstoffs, Schwefels und Phosphors, insbesondere Nitrate, Sulfate und Phosphate, aber auch anderer anorganischer Säuren, beispielsweise der Borsäure. Beispielsweise seien folgende Salze genannt: Kupfer(II)-chlorid, Kobalt(II)-bromid, Uranylsulfat, Eisen(III)-phosphat, Mangan(II)-borat, Silbernitrat;

Salze aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer und aromatischer Carbonsäuren, bevorzugt mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Heptan-3-carbonsäure(2-äthylhexansäure), Stearinsäure, der Naphthensäuren und der Benzoesäure. Beispielsweise seien genannt Uranylacetat, Kobalt(II)-acetat, Chrom(III)-formiat, Nickel(II)-propionat, Nickel(II)-2-äthylhexanat, Palladium(II)-acetat, Mangan(II)-2-äthylhexanat, Molybdänyl-2-äthylhexanat, Eisen(III)-2-äthylhexanat, Vanadyl-2-äthylhexanat, Kobalt(II)-naphthenat, Kobalt(II)-benzoat;

Komplexsalze der genannten Elemente, die das Element als Zentralatom des Kations mit üblichen Liganden wie Ammoniak, Kohlenmonoxid, Triphenylphosphin oder Äthylendiamin und übliche Anionen wie Chlorid, Bromid, Sulfat, Nitrit, Cyanid oder Rhodanid enthalten. Beispielsweise seien genannt Carbonyl-bis(triphenylphosphin)-iridium(I)-chlorid, Bis-(triphenylphosphin)-kobalt(II)-bromid, Tris-(triphenylphosphin)-rhodium(I)-chlorid, Tetramin-kupfer(II)-sulfat, Tris-(äthylendiamin)-kobalt(III)-chlorid, Nickel-hexacyano-ferrat(II) oder Nickel-hexacyano-ferrat(III), Ammonium-tetrarhodano-diamin-chromat(III), Ammonium-tretranitro-diamin-kobaltat(III) und Trichloro-triamin-platin(IV)-chlorid.

Komplexverbindungen der genannten Elemente vom Typus der Carbonyle, Acetylacetonate, Phthalocyanine, Triphenylphosphine. Beispielsweise seien genannt Nickeltetracarbonyl, Vanadium(IV)-oxid-acetylacetonat, Mangan(II)-acetylacetonat, Mangan(III)-acetylacetonat, Eisen(II)-acetylacetonat, Eisen(III)-acetylacetonat, Kobalt(II)-acetylacetonat, Kobalt(III)-acetylacetonat, Nickel(II)-acetylacetonat, Kupfer(II)-acetylacetonat, Molybdänyl-acetylacetonat, Chrom(III)-acetylacetonat, Cer(III)-acetylacetonat, Kupferphthalocyanin;

Alkoholate aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer und aromatischer Alkohole wie: Methanol, Äthanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, tert.-Butylalkohol, Hexanol, Cyclohexanol, Benzylalkohol. Beispielsweise seien genannt Eisen(III)-tert.-butylat, Nickel(II)-isopropylat, Kobalt(II)-benzylat.

Selbstverständlich können auch Gemische der verschiedenen vor genannten Katalysatoren verwendet werden.

Die Konzentration des Katalysators im Reaktionsgemisch kann in weiten Grenzen variiert werden. Sie kann beispielsweise zwischen 1 und 2000 ppm, bevorzugt zwischen 1 und 500 und insbesondere zwischen 5 und 100 ppm betragen. Dabei sind die Konzentrationen bezogen auf die Menge des Übergangselementes im Reaktionsgemisch.

Im allgemeinen können Druck und Temperatur in dem erfindungsgemäßen Verfahren in weiten Grenzen variiert werden.

Es kann bei Normaldruck, vermindertem oder erhöhtem Druck gearbeitet werden; im allgemeinen ist der Druckbereich zwischen 0,2 und 200 bar geeignet. Vorteilhaft wird im Druckbereich von 1 bis 150 bar, insbesondere von 10 bis 100 bar gearbeitet.

Im allgemeinen kann das erfindungsgemäße Verfahren im Temperaturbereich zwischen 0 und etwa 220°C durchgeführt werden; vorteilhaft wird im Temperaturbereich von etwa 15 bis etwa 160°C, insbesondere zwischen 25 und 90°C oxidiert.

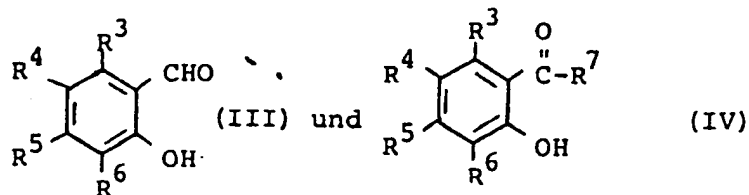
Verbindungen der allgemeinen Formel I, die als Ausgangsverbindungen in dem erfindungsgemäßen Verfahren Verwendung finden können, sind bekannt oder können nach bekannten Verfahren erhalten werden.

Beispielsweise seien genannt:

2-Äthyl-5-chlor-benzofuran  
3-Äthyl-4,6-dimethyl-benzofuran  
3-Benzyl-benzofuran  
2-Benzyl-benzofuran  
5-Brom-3-phenyl-benzofuran  
5-Chlor-benzofuran  
6-Chlor-benzofuran  
7-Chlor-benzofuran  
5-Chlor-7-isopropyl-4-methyl-3-phenyl-benzofuran  
5-Chlor-2-methyl-benzofuran  
5-Chlor-3-phenyl-benzofuran  
5-Chlor-3-p-tolyl-benzofuran  
5,7-Dichlor-2-methyl-benzofuran  
2,5-Dimethyl-benzofuran  
2,6-Dimethyl-benzofuran  
2,7-Dimethyl-benzofuran  
3,6-Dimethyl-benzofuran  
3,7-Dimethyl-benzofuran

7-Isopropyl-3,4-dimethyl-benzofuran  
7-Isopropyl-4,5-dimethyl-3-phenyl-benzofuran  
5-Isopropyl-4-methyl-3-phenyl-benzofuran  
7-Isopropyl-4-methyl-3-phenyl-benzofuran  
2-Methyl-benzofuran  
3-Methyl-benzofuran  
4-Methyl-benzofuran  
5-Methyl-benzofuran  
6-Methyl-benzofuran  
7-Methyl-benzofuran  
2-Methyl-5,7-dinitro-benzofuran  
5-Methyl-2-phenyl-benzofuran  
5-Methyl-3-phenyl-benzofuran  
6-Methyl-2-phenyl-benzofuran  
6-Methyl-3-phenyl-benzofuran  
7-Methyl-2-phenyl-benzofuran  
4-Nitro-benzofuran  
5-Nitro-benzofuran  
6-Nitro-benzofuran  
7-Nitro-benzofuran  
5-Nitro-2-phenyl-benzofuran  
5-Phenäthyl-2-phenyl-benzofuran  
2-Phenyl-benzofuran  
3-Phenyl-benzofuran  
2-Propyl-benzofuran  
3,4,6-Trimethyl-benzofuran  
3,5,7-Trimethyl-benzofuran  
Naphtho[2,3-b]furan  
3-Methyl-naphtho[2,3-b]furan  
Naphtho[1,2-b]furan  
Naphtho[2,1-b]furan  
3-Methyl-naphtho[2,1-b]furan  
5-Nitro-2,3-diphenyl-naphtho[1,2-b]furan  
4-Brom-1,2-diphenyl-naphtho[2,1-b]furan  
1-Methyl-anthra[2,1-b]furan

Die Verbindungen, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren als Endprodukte erhalten werden können, entsprechen im allgemeinen den Formeln



in denen  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  die vorstehend angegebene Bedeutung besitzen und  $R^7$  für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Aryl steht.

Beispielsweise erhält man aus Benzofuran Salicylaldehyd, aus 3-Methylbenzofuran o-Hydroxyacetophenon, aus 5-Chlorbenzofuran 2-Hydroxy-5-chlorbenzaldehyd, aus 5,7-Dimethylbenzofuran 2-Hydroxy-3,5-dimethylbenzaldehyd, aus 3-Phenylbenzofuran o-Hydroxybenzophenon, aus 2-Methylbenzofuran Salicylaldehyd und aus Naphtho [1,2-b] furan 1 Hydroxy-2-naphthaldehyd.

Wird die Oxydationstemperatur in dem erfindungsgemäßen Verfahren hoch genug, beispielsweise über  $140^{\circ}\text{C}$  gewählt, so kann als Oxydationsprodukt direkt das gewünschte Endprodukt entsprechend der eingesetzten Verbindung der allgemeinen Formel II erhalten werden, nämlich der entsprechende o-Hydroxyaldehyd oder das o-Hydroxyketon.

Wird jedoch die Oxydation nicht bei einer genügend hohen Temperatur durchgeführt, so erhält man als Oxydationsprodukt nicht das gewünschte Endprodukt sondern ein Oxydationsprodukt, aus dem erst durch die erfindungsgemäße thermische Zersetzung oder Umsetzung mit Wasser das entsprechende Endprodukt gebildet wird.

Wird wie gesagt die Oxidationstemperatur nicht hoch genug, d.h. im allgemeinen unter  $100^{\circ}\text{C}$  gewählt, so wird als Oxidationsprodukt nicht der entsprechende o-Hydroxyaldehyd oder das o-Hydroxyketon erhalten. In diesem Fall ist es erfindungswesentlich, das erhaltene Oxidationsprodukt anschließend entweder thermisch zu zersetzen oder mit Wasser umzusetzen oder ganz allgemein ausgedrückt mit Wasser zu behandeln, um das gewünschte Endprodukt zu erhalten.

Die thermische Zersetzung kann man vorteilhaft entweder in Gegenwart von nicht umgesetzter Ausgangsverbindung oder in Gegenwart von einem inerten Verdünnungsmittel im Temperaturbereich von etwa  $150$  bis  $200^{\circ}\text{C}$  durchführen. Die Durchführung der erfindungsgemäßen thermischen Zersetzung und der Umsetzung mit Wasser wird weiter unten beschrieben.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Als Lösungsmittel können die als Lösungsmittel bekannten Verbindungen Verwendung finden, die unter den Reaktionsbedingungen gegen Sauerstoff weitgehend inert sind. Beispielsweise seien aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe genannt wie n-Octan, Cyclohexan, Erdöl-Fraktion wie Petroläther und Benzine verschiedener Siedebereiche, Benzol, Toluol, Xylol, Äthylbenzol, Cumol; Alkohole wie Butanol, Amylalkohol; Chlorkohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol; Säuren und Ester wie Essigsäure, Propylenglykoldiacetat, Phthalsäurediester; aber auch Nitrile wie Acetonitril und Benzonitril.

Im allgemeinen sind jedoch die Ausgangsverbindungen, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren Verwendung finden können, im Bereich der Reaktionstemperatur Flüssigkeiten, so daß man vorteilhaft ohne Lösungsmittel arbeiten kann.

Wird jedoch ein Lösungsmittel verwendet, so kann die Konzentration der Ausgangsverbindungen in der Lösung in weiten Grenzen variiert werden. Vorteilhaft kann man in diesem Fall die Konzentration möglichst hoch wählen, z.B. über 20, bevorzugt über 70 Gew.-% Ausgangsverbindung der Formel II einsetzen.

Im allgemeinen wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß man den gewählten Katalysator in der entsprechenden Menge der zu oxydierenden Ausgangsverbindung, die gegebenenfalls in einem Lösungsmittel gelöst oder bei Reaktionstemperatur als flüssige Phase vorliegt, zufügt und Sauerstoff gasförmig zuführt.

Im allgemeinen wird Sauerstoff im Überschuß über die stöchiometrisch erforderliche Menge verwendet.

Es ist nicht notwendig, reinen Sauerstoff zu verwenden, er kann auch als Gemisch mit einem oder mehreren Inertgasen wie Stickstoff, Argon, Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd oder Wasserdampf verwendet werden, selbstverständlich auch in Form des natürlich vorliegenden Gasgemisches Luft.

Die Reaktionszeit kann im erfindungsgemäßen Verfahren in weiten Grenzen variiert werden. Sie kann beispielsweise 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,25 bis 10 Stunden betragen.

709845/0145

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann es vorteilhaft sein, Sauerstoff oder das Sauerstoff enthaltende Gasgemisch mit den in flüssiger Phase vorliegenden Ausgangsverbindungen und Katalysatoren durch feine Verteilung in engen Kontakt zu bringen

Dabei kann das erfindungsgemäße Verfahren diskontinuierlich in einfachster Weise in einem Rührautoklaven unter entsprechendem Sauerstoffdruck durchgeführt werden, wobei der Sauerstoffdruck mindestens so hoch sein muß, daß die Sauerstoffmenge zur Erzielung des gewünschten Umsatzes stöchiometrisch ausreichend ist.

Im allgemeinen ist es jedoch vorteilhafter, auch bei an sich diskontinuierlicher Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens Sauerstoff kontinuierlich in die flüssige Phase einzuleiten.

Bekanntlich kann die Gasverteilung in Flüssigkeiten nach dem Stand der Technik auf verschiedene Weise in Gas-Flüssig-Reaktoren durchgeführt werden. Beispielsweise können Rührkessel mit einem Begasungsrührer oder Gas-einleitungsdüsen, Blasensäulenreaktoren mit Gasverteilerdüsen oder Fritten, Freistrahlnreaktoren, Strahldüsenreaktoren oder Rohrreaktoren oder Mehrrohrreaktoren mit Gaszuführung durch erweiterte Injektordüsen verwendet werden.

Dabei kann der Reaktor aus den nach dem Stand der Technik bekannten Materialien hergestellt sein, z.B. aus Metall, einer keramischen Masse, Glas oder Quarz; vorteilhaft werden Reaktoren aus Metall verwendet, die mit einem anorganischen oder organischen chemisch inerten Material ausgekleidet, z.B. teflonisiert oder emailliert sind.



Somit kann das erfindungsgemäße Verfahren z.B. in einen Autoklaven mit Rührwerk unter Einblasen des Sauerstoffs oder Sauerstoff enthaltenden Gasgemisches in die flüssige Phase durchgeführt werden. Vorteilhaft kann man auch bei diskontinuierlicher Durchführung Sauerstoff kontinuierlich zuführen und den nicht verbrauchten Überschuß gegebenenfalls im Kreis in den Reaktor zurückführen.

Die Volumengeschwindigkeit des Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasgemisches ist nicht kritisch, sie kann in weiten Grenzen variiert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann jedoch auch vorteilhaft kontinuierlich durchgeführt werden.

Dabei können die verschiedenen nach dem Stand der Technik bekannten Reaktoren in bekannter Weise nach dem Gleichstrom- oder Gegenstromprinzip betrieben werden. Die Flüssigkeits- und Gasströme können dabei in weiten Grenzen variiert werden, beispielsweise so, daß man Reaktionszeiten von 0,1 bis 20 Stunden erzielt.

Zur Erreichung einer hohen Selektivität und Ausbeute des gewünschten Reaktionsproduktes kann es vorteilhaft sein, die Reaktion so zu führen, daß nur ein partieller Umsatz erzielt wird; das kann beispielsweise durch entsprechende Wahl der Reaktionsbedingungen, Druck und Temperatur, aber auch der Zusammensetzung der Flüssig- (Ausgangsverbindung, Katalysatorart und -menge, Lösungsmittel) oder Gasphase (Sauerstoff/Inertgas) in bekannter Weise erreicht werden.

Bei teilweiser (Gasstrom) oder vollständig kontinuierlicher Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann neben der Zusammensetzung der beiden Phasen auch ihre Volumengeschwindigkeit jeweils variiert werden.

Wird bei erhöhter Temperatur gearbeitet, dann kann es zweckmäßig sein, die zugeführte Ausgangsverbindung oder das Sauerstoff enthaltende Gas oder beide vorzuheizen. Die Zuführung des Ausgangsproduktes und des Sauerstoff-Gases zum Reaktor und gegebenenfalls ihre Aufheizung kann auf verschiedene Weise vorgenommen werden, beispielsweise getrennt in einem Wärmeaustauscher.

Selbstverständlich kann der Katalysator dem Ausgangsprodukt vor oder nach der Aufheizung zugefügt werden und ebenso der Ausgangsverbindung, dem Lösungsmittel oder erst deren Gemisch. Ebenso kann die Ausgangsverbindung bereits vor der Aufheizung in einem gegebenenfalls verwendeten Lösungsmittel gelöst werden; es kann aber auch das Lösungsmittel allein aufgeheizt und die Ausgangsverbindung erst anschließend im Lösungsmittel gelöst werden, wie auch Ausgangsverbindung und Lösungsmittel getrennt aufgeheizt und dann vermischt und schließlich die aufgeheizte Ausgangsverbindung mit nicht aufgeheiztem Lösungsmittel vermischt werden kann.

Selbstverständlich können Ausgangsverbindung und Lösungsmittel auch getrennt in entsprechendem Verhältnis in den Reaktor eingeführt werden.

Das den Reaktor verlassende Gasgemisch kann insbesondere bei Verwendung eines Sauerstoff und Inertgas enthaltenden Gasgemisches als Kreisgas wieder in den Reaktor zurückgeführt werden, wobei zweckmäßigerweise der verbrauchte Sauerstoffanteil als Frischgas, insbesondere in Form reinen Sauerstoffs vorher wieder zugesetzt wird. Man erhält dann einen geschlossenen Gas-Kreislauf, wobei sich Inertgase und gegebenenfalls gasförmige Nebenprodukte der Reaktion im Kreisgas anreichern. Durch kontinuier-

liche oder diskontinuierliche Seitenstromentnahme kann ein zu hohes Ansteigen dieser Gase im Kreisgas verhindert und ihr Anteil konstant gehalten werden. Die Menge des als Seitenstrom abgeführten Abtases wird dabei zweckmäßigerweise in bekannter Weise durch frisches Inertgas ersetzt.

Auch die flüssige Phase kann im Kreislauf gehalten werden. Dazu werden nach Erreichen des gewünschten Umsatzgrades von der aus dem Reaktor ausströmenden flüssigen Phase die Oxydationsprodukte in bekannter Weise z.B. durch Destillation abgetrennt und das nicht umgesetzte Ausgangsmaterial in den Reaktor zurückgeführt, vorteilhaft nach Ergänzung der entnommenen Menge Oxydationsprodukte durch Ausgangsmaterial; selbstverständlich kann man sowohl den gesamten Kreisstrom als auch nur einen als Seitenstrom geführten Teilstrom dieser Aufarbeitung und Abtrennung der Reaktionsprodukte unterwerfen.

Je nach Art der Aufarbeitung und Abtrennung verbleibt der gesamte oder ein Teil des Katalysators entweder in dem in die Reaktion rückgeführten Strom nicht umgesetzten Ausgangsmaterials oder er wird mit dem erhaltenen Oxydationsprodukt aus diesem Strom entfernt. Je nach dem wird daher dem in den Reaktor zurückgeführten Ausgangsmaterial die entsprechende Menge Katalysator zugesetzt, um die Konzentration des Katalysators in der im Reaktor befindlichen flüssigen Phase konstant zu halten. Selbstverständlich kann die erforderliche Menge Katalysator auch wie erwähnt getrennt in den Reaktor eindosiert werden.

Nach Ende der Oxydation enthält die flüssige Phase, die in bekannter Weise von der Gasphase getrennt wird, das Oxydationsprodukt der eingesetzten Ausgangsverbindung, das wie vorstehend gesagt je nach der gewählten Oxydationstemperatur bereits das gewünschte Endprodukt ist oder noch nach dem erfindungsgemäßen Verfahren noch in das gewünschte Reaktionsprodukt entweder durch thermische Zersetzung oder durch Behandlung mit Wasser umgewandelt werden muß.

Die erfindungsgemäße thermische Zersetzung wird durch Erhitzen des Oxydationsproduktes auf Temperaturen über  $140^{\circ}\text{C}$ , insbesondere zwischen  $160$  und  $220^{\circ}\text{C}$  durchgeführt.

Erfindungsgemäß zersetzt man das Oxydationsprodukt im Gemisch mit einem inerten Verdünnungsmittel, z.B. Diphenyl, wobei der Anteil an Verdünnungsmittel vorteilhaft wenigstens 5 bis 50 Gew.-% der in die Oxydation eingesetzten flüssigen Phase beträgt. Die thermische Zersetzung kann bei Normal- oder vermindertem Druck erfolgen. Als Verdünnungsmittel kommen neben dem erwähnten Diphenyl auch andere inerte Lösungsmittel in Frage, z.B. die bereits für die Oxydation beschriebenen, sofern ihr Siedepunkt hoch genug liegt, um bei Normaldruck das Erhitzen auf die gewählte Zersetzungstemperatur zu gestatten.

Man kann als inertes Lösungsmittel auch das gegebenenfalls verwendete Lösungsmittel und eventuell nicht umgesetzte Ausgangsverbindung, z.B. Benzofuran verwenden, d.h. die gesamte nach der Oxidation erhaltene flüssige Phase erhitzen.

Man kann aber auch nach Zusatz eines höher siedenden inerten Verdünnungsmittels zunächst das gegebenenfalls verwendete Lösungsmittel und/oder nicht umgesetzte Ausgangsverbindung unterhalb der Zersetzungstemperatur bei vermindertem oder gegebenenfalls Normaldruck abdestillieren.

Während die vorherige Abtrennung nicht umgesetzter Ausgangs-  
verbindung und der Zusatz eines inerten Verdünnungsmittels  
bei kontinuierlicher Durchführung des erfindungsgemäßen Ver-  
fahrens besonders vorteilhaft sein kann, kann es bei diskonti-  
nuierlicher Durchführung zweckmäßiger sein, die Umsetzung  
nur bis zu einem entsprechenden Umsatz durchzuführen und  
die nicht umgesetzte Ausgangsverbindung selbst als Ver-  
dünnungsmittel zu nutzen.

Die weitere Aufarbeitung des erhaltenen Gemisches, d.h. Ab-  
trennung nicht umgesetzter Ausgangsverbindungen, gegebenen-  
falls zugesetzten Verdünnungsmittels mitentstandener Neben-  
produkte und des Katalysators sowie Reinigung des gewünschten  
Endproduktes kann in an sich bekannter Weise, z.B. durch  
Destillation erfolgen.

So wird nach einer besonderen Variante des erfindungsgemäßen  
Verfahrens die nach Beendigung der Oxydation erhaltene flüssige  
Phase kurzzeitig, beispielsweise 5 bis 20 Minuten lang, unter  
Rückfluß auf eine Temperatur in der Nähe der Siedetemperatur,  
im Falle von Benzofuran als Ausgangsverbindung z.B. im Bereich  
zwischen 160 und 220°C erhitzt.

Diese Variante ist besonders zweckmäßig, wenn die Reaktion nicht  
bis zum vollständigen Umsatz durchgeführt wurde. Beispiels-  
weise erhält man auf diese Weise mit 3-Methylbenzofuran als  
Ausgangsverbindung 2-Hydroxyacetophenon in 3-Methylbenzofuran  
gelöst. Das so erhaltene Gemisch von Endprodukt, Ausgangsver-  
bindung und Katalysator kann dann in bekannter Weise z.B. durch  
Destillation getrennt werden und das nicht umgesetzte Ausgangs-  
material in die Reaktion zurückgeführt werden.

Diese Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ist insbesondere dann zweckmäßig, wenn die eingesetzte Ausgangsverbindung der Formel II in der 2-Stellung des Furanringes nicht substituiert ist. Der besondere Vorteil dieser Variante liegt darin, daß keine flüssigen Hilfsstoffe wie Wasser verwendet werden und anschließend beseitigt werden müssen, wobei sich Probleme des Umweltschutzes ergeben würden.

Nach einer weiteren vorteilhaften Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dem erhaltenen Oxydationsgemisch ein inertes hochsiedendes Verdünnungsmittel, z.B. Diphenyl in einer solchen Menge zugegeben, daß seine Konzentration anschließend etwa 5 bis 50 Gew.-% beträgt und das erhaltene Gemisch anschließend destilliert, gegebenenfalls unter vermindertem Druck. Dabei erhält man als niedrig siedende Fraktion nicht umgesetztes Ausgangsmaterial, das in die Reaktion zurückgeführt werden kann. Anschließend kann das verbleibende Gemisch von Verdünnungsmittel, Oxydationsprodukt und Katalysator zur Umwandlung in das gewünschte Endprodukt wie vorstehend beschrieben, z.B. kurzzeitig erhitzt und dann destilliert und aufgetrennt werden.

Selbstverständlich kann das verwendete Verdünnungsmittel, gegebenenfalls nach zusätzlicher Reinigung, erneut verwendet werden.

Nach der Alternative des erfindungsgemäßen Verfahrens kann man jedoch das erhaltene Oxydationsprodukt auch durch Behandeln mit Wasser in das gewünschte Endprodukt, den o-Hydroxyaldehyd oder das o-Hydroxyketon, umwandeln. Zweckmäßigerweise wird man einen größeren Überschuß Wasser ver-

wenden, um eine gute Dispersion und einen innigen Kontakt der organischen Phase mit Wasser zu erreichen.

Allgemein kann diese Behandlung mit Wasser in an sich bekannter Weise wie eine Verseifung durchgeführt werden, z.B. unter Zusatz von Laugen oder Säuren, gegebenenfalls in Gegenwart von Alkoholen, bei normaler oder erhöhter Temperatur, gegebenenfalls auch bei erhöhtem Druck. Die Aufarbeitung des nach der Behandlung mit Wasser erhaltenen wäßrigen Reaktionsgemisches kann in an sich bekannter Weise erfolgen.

Zum Beispiel kann man nach der Behandlung mit Wasser die organische Phase, gegebenenfalls nach vorheriger Abtrennung der wässrigen Phase, einer Wasserdampfdestillation unterwerfen, dabei wird als organische Phase des Destillats eine Flüssigkeit erhalten, die im allgemeinen aus dem gebildeten o-Hydroxyaldehyd oder -keton und gegebenenfalls nicht umgesetzter Ausgangsverbindungen besteht und die sich von der wässrigen Phase des Destillats leicht trennen läßt. Katalysator und Nebenprodukte der Reaktion bleiben im allgemeinen als Rückstand der Wasserdampfdestillation zurück.

Selbstverständlich kann man auch die Behandlung des Oxidationsproduktes mit Wasser und die anschließende Wasserdampfdestillation in einem Arbeitsgang zusammenfassen. Da die am Ende der Oxidation erhaltene flüssige Phase, die das Oxidationsprodukt und gegebenenfalls nicht umgesetztes Ausgangsmaterial enthält, im allgemeinen schwerer als Wasser ist, verfährt man zur Wasserdampfdestillation zweckmäßigerweise so, daß man in ein Gemisch der flüssigen Phase mit Wasser unter gutem Rühren und gegebenenfalls Erhitzen Wasserdampf einbläst.

Unter diesen Bedingungen erfolgt dann im zu destillierenden Gemisch die Umwandlung des Oxydationsproduktes in das gewünschte Endprodukt. Das übergehende Destillat enthält Wasser, nicht umgesetztes Ausgangsmaterial und das Endprodukt.

Die organische Phase des Destillats kann nach ihrer Abtrennung z.B. destillativ aufgearbeitet werden, wobei man beispielsweise aus Benzofuran einen Salicylaldehyd hohen Reinheitsgrades erhält, der eine handelsübliche Qualität darstellt und der sofortigen technischen Weiterverwendung zugänglich ist. Nicht umgesetztes Ausgangsprodukt, in diesem Falle Benzofuran, kann in die Reaktion zurückgeführt werden.

Es wurde weiter gefunden, daß die erfindungsgemäße Reaktion besonders vorteilhaft durch Initiator-Radikale (Ullmans Enzyklopädie der technischen Chemie, 14. Band (1963), Seiten 559, 560), d.h. in Gegenwart von Radikalbildnern, in Gang gesetzt werden kann. Radikalbildner, d.h. Verbindungen, die besonders leicht Initiator-Radikale, z.B. durch thermische Dissoziation (l.c., Seite 555) bilden, sind bekannt. Beispielsweise seien genannt:

Hydroperoxide wie Cumol-, Isopropylcumol-, Butylcumolhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cyclohexylhydroperoxid, Benzylhydroperoxid, Cyclohexenylhydroperoxid; Peroxide wie Di-tert.-butylperoxid, Dibenzoylperoxid, Diacetylperoxid, Dicumylperoxid, Bis-trichloracetylperoxid; Persäuren und ihre Salze und Derivate wie Perbenzoesäure-tert.-butylester, Kaliumpersulfat; ferner Azo-bis-isobutyronitril (Azo-diisobuttersäurenitril), Tetraphenylhydrazin, Diphenylstickstoffoxid, (s.l.c., Seiten 554 bis 560).

Im allgemeinen werden die Verbindungen, die Initiator-Radikale bilden können, in Lösung eingesetzt, beispielsweise gelöst in Benzol



Vorteilhaft können sie auch in dem flüssigen Ausgangsmaterial oder dessen Lösung gelöst eingesetzt werden.

Im allgemeinen werden sie im Molverhältnis 1 : 10 bis 1 : 10 000, vorzugsweise 1 : 20 bis 1 : 1000 Mole eingesetzter Ausgangsverbindung verwendet.

Vorteilhaft kann man anstelle des Zusatzes von Initiator-Radikale bildenden Verbindungen auch so verfahren, daß man die eingesetzte Ausgangsverbindung der Formel I, gegebenenfalls zusammen mit Katalysator und Lösungsmittel, mit Sauerstoff in entsprechender Menge in Verbindung bringt, d.h. zu Beginn der Oxydation nach dem erfindungsgemäßen Verfahren und kurzzeitig auf eine über der gewählten Reaktionstemperatur liegende Temperatur erhitzt. Beispielsweise kann man etwa 1 bis 15, bevorzugt etwa 5 bis 10 Minuten lang auf eine Temperatur erhitzen, die etwa 20 bis 80°C über der vorgesehenen Reaktionstemperatur liegt. Anschließend wird auf die gewählte Reaktionstemperatur abgekühlt und die Reaktion wie vorstehend beschrieben durchgeführt.

Ein Zusatz von Initiator-Radikale bildenden Verbindungen ist dann nicht erforderlich.

Das nach dieser Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte Oxidationsprodukt kann für einen weiteren Einsatz in gleicher Weise wie Initiator-Radikale bildende Verbindungen eingesetzt werden. Es kann zu diesem Zweck auch über längere Zeit, vorteilhaft unter Kühlung, z.B. bei -4°C, aufbewahrt werden.

In einer besonderen Ausführungsform dieser Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird beispielsweise wie folgt gearbeitet:

709845/0145

In einem Gas-Flüssig-Reaktor, beispielsweise einer Blasen-säule als Gegenströmer wird die gewählte Ausgangsverbindung der Formel II, der der gewählte Katalysator zugesetzt ist, und Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltendes Gasgemisches, gegebenenfalls nach Vorerhitzung, unter feiner Verteilung in engen Kontakt gebracht. Bei gewähltem Druck, beispielsweise zwischen 10 und 100 bar, werden die Strömungsgeschwindigkeiten der Gas- und Flüssigphase so eingestellt, daß sich Reaktionszeiten zwischen 0,25 bis 10 Stunden ergeben, und der Reaktor dann auf eine Temperatur erhitzt, die etwa 20 bis 80°C über der vorgesehenen Reaktionstemperatur liegt.

Nach etwa 5 bis 10 Minuten wird der Reaktor dann auf die Reaktionstemperatur, z.B. auf eine Temperatur zwischen 25 und 90°C heruntergekühlt und die Oxydation nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführt, wobei im weiteren Verlauf nach jeder der vorstehend beschriebenen Varianten verfahren werden kann.

Wesentlich ist für diese Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens nur die Zugabe einer Initiator-Radikale bildenden Verbindung oder an deren Stelle die beschriebene kurzzeitige Erhitzung zu Beginn der Oxydation, unabhängig davon, ob das Verfahren diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt wird.

Bekanntlich finden sich in Erdölen bestimmter Provenienz Benzofuran und Inden, die als einheitliche Fraktion destillativ abgetrennt werden können, sich jedoch nur schwierig voneinander trennen lassen.

Dieses Benzofuran-Inden-Gemisch kann vorteilhaft als Ausgangsmaterial für das erfindungsgemäße Verfahren verwendet werden, wobei Benzofuran zum wertvollen Salicylaldehyd umgesetzt wird, der sich schließlich leicht in bekannter Weise isolieren läßt.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat gegenüber dem Stand der Technik den Vorteil, daß aromatische o-Hydroxyaldehyde und o-Hydroxyketone in einfacher Weise in großen Mengen kontinuierlich oder diskontinuierlich mit hoher Selektivität hergestellt werden können. Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist einfach, weil alle Reaktionsparameter in weiten Grenzen variabel sind. Alle im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Ausgangs- und Hilfsstoffe sowie die Reaktionsprodukte und -nebenprodukte sind praktisch nicht aggressiv, so daß keine Materialprobleme für Leitungen und Behälter auftreten. Ferner läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren durchführen, ohne daß Nebenprodukte oder verbrauchte Hilfsstoffe anfallen, deren Beseitigung Umweltprobleme ergäbe.

Auch die für das erfindungsgemäße Verfahren verwendeten Katalysatormengen und -konzentrationen sind so gering, daß sie ebenfalls in dieser Beziehung keine Schwierigkeiten verursachen.

Verbindungen, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden können, wie Salicylaldehyd oder 2-Hydroxy-acetophenon, werden bekanntlich in einer Vielzahl organischer Synthesen, z.B. für Farbstoffe, Arznei- und Pflanzenschutzmittel als Zwischenprodukte verwendet.

709845/0145

Le A 17 049

- 23 -

Bei Durchführung der nachstehenden Beispiele wurde durch gaschromatographische, infrarot-, kernresonanz- und massenspektroskopische Analyse die Identität der erhaltenen Verbindungen sichergestellt.

Die in den nachstehenden Beispielen angegebenen Prozentzahlen für Umsatz und Selektivität wurden, soweit nicht anders angegeben, aus den Werten der gaschromatographischen Analyse nach der Methode des inneren Standards ermittelt.

Dabei sind Umsatz und Selektivität wie folgt definiert:

$$\% \text{ Umsatz} = \frac{\text{Mol umgesetzte Ausgangsverbindung}}{\text{Mol eingesetzte Ausgangsverbindung}} \cdot 100$$

$$\% \text{ Selektivität} = \frac{\text{Mol gebildetes Endprodukt}}{\text{Mol umgesetzte Ausgangsverbindung}} \cdot 100$$

Beispiel 1

## Apparatur:

In dem nachstehenden Beispiel wurde ein innen emaillierter Rührautoklav mit einem Volumen von etwa 100 ml verwendet, der mit Hilfe eines regelbaren Thermostaten erhitzt, abgekühlt und auf konstanter Temperatur gehalten werden konnte. Über eine Gaszuführung und Ableitung konnte ein auf eine bestimmte regelbare Volumengeschwindigkeit eingestellter Gasstrom in den Autoklaven eingeblasen werden, der in einem Vorherhitzer auf eine bestimmte Temperatur aufgeheizt werden konnte; durch entsprechende Drosselung der Gasabführung konnte ferner im Autoklaven ein bestimmter regelbarer Druck aufrechterhalten werden. Die Drehzahl des Rührers gestattete eine intensive, feine Verteilung des Gases in dem flüssigen Inhalt des Autoklaven.

Sauerstoff, der auf 55°C vorerwärmt war, wurde mit einer Volumengeschwindigkeit von 5 Nl/h in den Autoklaven eingeblasen. Dagegen wurde die Temperatur des Autoklaveninhalts und der Sauerstoffdruck auf jeweils verschiedene Werte eingestellt, die in den nachstehenden Beispielen angegeben sind.

- a) In den vorstehend beschriebenen Autoklaven wurden 30 g Benzofuran und soviel Mangan(II)-acetylacetonat, daß der Mangangehalt 5 ppm betrug, eingefüllt und Sauerstoff bei einem Druck von 30 bar durchgeleitet.

Der Autoklaveninhalt wurde auf 85°C erhitzt, für 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten und anschließend innerhalb von 5 Minuten auf 60°C abgekühlt und während der Reaktionszeit von 2 Stunden auf dieser Temperatur gehalten.

Nach Abbrechen der Sauerstoffzufuhr und Abkühlen zeigte sich der flüssige Autoklaveninhalt als hochviskose, leicht gelbliche Flüssigkeit.

- b) Der flüssige Autoklaveninhalt wurde mit 20 g Diphenyl versetzt und das nicht umgesetzte Benzofuran bei etwa 58°C und einem Druck von 16 mbar abdestilliert.
- c) Der Destillationsrückstand wurde bei einer Badtemperatur von 190°C 15 Minuten lang unter Rückfluß erhitzt und anschließend im Vakuum destilliert.

Im Siedebereich 64 bis 66°C/ 24 mbar wurde ein Destillat erhalten, das aus reinem Salicylaldehyd bestand, wie durch Vergleich mit Salicylaldehyd nach verschiedenen Analysenverfahren festgestellt wurde.

Nach gaschromatografischer Analyse betrug die Ausbeute 4,72 g Salicylaldehyd bei einem Umsatz von 22,8 % Benzofuran und einer Selektivität von 66,7 %.

#### Beispiel 2

- a) In den vorstehend beschriebenen Autoklaven wurden 27 g Benzofuran mit einem 50 ppm Mangan entsprechenden Gehalt an Mangan(II)-acetylacetonat und 3 g des nach Beispiel 1 a) erhaltenen Oxidationsproduktes eingefüllt und Sauerstoff bei 60°C und 30 bar Sauerstoffdruck 2 Stunden lang eingeleitet.

Nach Abbrechen der Sauerstoffzufuhr und Abkühlung zeigt sich der flüssige Autoklaveninhalt als hochviskose, leicht gelbliche Flüssigkeit.

- b) Der flüssige Autoklaveninhalt wurde 15 Minuten lang unter Rückfluß auf etwa 180°C erhitzt.

Nach gaschromatographischer Analyse war bei einem Umsatz von 18,8 % Benzofuran Salicylaldehyd mit einer Selektivität von 67,4% erhalten worden.

- c) Nach der Erhitzung wurde der Autoklaveninhalt im Vakuum destilliert. Dabei wurden 28,2g eines farblosen Destillats erhalten, das nach gaschromatographischer Analyse 86,3 Gew.-% Benzofuran und 13,7 Gew.-% Salicylaldehyd enthielt.

### Beispiel 3

- a) Es wurde wie in Beispiel 2 a) beschrieben gearbeitet, jedoch mit dem Unterschied, daß das eingesetzte Benzofuran Chrom(III)-acetylacetonat entsprechend einem Gehalt von 20 ppm Chrom enthielt.
- b) Anschließend wurde der flüssige Autoklaveninhalt mit 200 ml Wasser 4 Stunden lang bei 80°C unter Rückfluß gerührt.

Anschließend wurde der Ansatz mit Wasserdampf destilliert, bis keine wasserdampf-flüchtige organische Substanz mehr überging. Man erhielt auf diese Weise eine organische und eine wäßrige Phase, die sich gut voneinander trennen ließen.

Die organische Phase wurde gaschromatographisch analysiert; sie bestand aus 14,1 Gew.-% Salicylaldehyd und 85,9 Gew.-% Benzofuran.

Der Umsatz wurde zu 25,1 % und die Selektivität zu 49,6 % berechnet.

#### Beispiel 4 bis 19

In den vorstehend beschriebenen Rührautoklaven wurden jeweils 27 g Benzofuran mit einem Gehalt des in der nachstehenden Tabelle I angegebenen Katalysators, der dem ebenfalls angegebenen Metallgehalt in ppm entsprach, und 3 g des nach Beispiel 1 a) erhaltenen Oxidationsproduktes eingefüllt und bei den in nachstehender Tabelle angegebenen Temperaturen und Sauerstoffdrücken die angegebene Zeit lang oxidiert. Das erhaltene Oxidationsprodukt wurde wie in Beispiel 2 b) beschrieben erhitzt.

Anschließend wurde das Reaktionsprodukt gaschromatographisch analysiert.

Die nach der gaschromatographischen Analyse berechneten Umsätze und Selektivitäten sind ebenfalls in nachstehender Tabelle I angegeben.



Tabelle I

Beispiel	Katalysator	ppm Metall	Temperatur °C	Sauerstoffdruck bar	Zeit h	Umsatz %	Selektivität %
4.	Nickel (II) -2-äthylhexanat	20 ppm Ni	45	30	5	10,4	76,4
5.	Tris(triphenylphosphin)-rhodium(I)-chlorid	20 ppm Rh	50	30	5	18,0	68,4
6.	Nickel (II) -acetylacetonat	20 ppm Ni	60	30	2	22,4	70,6
7.	Vanadium (IV) -oxid-acetylacetonat	20 ppm V	60	30	2	17,2	66,1
8.	Mangan (II) -äthylhexanat	200 ppm Mn	60	20	2	18,7	59,1
9.	Chrom (III) -äthylhexanat	20 ppm Cr	60	30	2	14,2	70,3
10.	Kobalt (III) -acetylacetonat	20 ppm Co	60	30	2	19,8	74,3
11.	Kobalt (II) -acetat	20 ppm Co	60	30	2	16,8	70,2
12.	Kobalt (II) -acetylacetat	20 ppm Co	60	30	2	20,8	68,0
13.	Molybdänylacetylacetonat	5 ppm Mo	60	30	2	9,1	67,4
14.	Palladiumacetat	20 ppm Pd	60	30	2	16,2	64,9
15.	Eisen (III) -acetylacetonat	20 ppm Fe	60	30	2	24,7	68,7
16.	Kupfer (II) -acetylacetonat	20 ppm Cu	60	30	2	16,1	72,3
17.	Cer (III) -acetylacetonat	10 ppm Ce	60	30	2	17,9	70,4
18.	Uranylacetat	20 ppm U	60	20	2	12,4	64,2
19.	Kobalt (II) -bromid	20 ppm Co	60	30	2	17,0	72,1

709845/0145

- 29 -

Beispiel 20

Die verwendete Apparatur bestand aus einem Glasrohr mit einer Länge von 60 cm und einem Durchmesser von 2,6 cm, in das durch eine Fritte am unteren Ende in einem Vorerhitzer auf 50°C erhitzter Sauerstoff mit einer Volumengeschwindigkeit von 200 Nl/Stunde bei einem Druck von 5 bar eingeblasen und in der eingefüllten Flüssigkeit verteilt wurde. Es bildete sich eine etwa 12 cm hohe Blasensäule aus; der entsprechende Teil der Glassäule wurde durch eine durch einen Heizmantel zirkulierende Wärmeﬂüssigkeit erhitzt, deren Temperatur durch einen Thermostaten auf dem nachstehend angegebenen Wert konstant gehalten wurde. Im oberen Teil der Glassäule diente ein ebenfalls durch einen Thermostaten konstant auf -10°C gehaltener Kühlmantel als Rückﬂußkühler.

- a) In die Apparatur wurden 30 g Benzofuran mit einem 5 ppm Mangan entsprechenden Gehalt an Mangan(III)-acetylacetonat eingesetzt und die Temperatur der Heizﬂüssigkeit 10 Minuten lang auf 85°C gehalten. Anschließend wurde ihre Temperatur auf 65°C gesenkt und die Oxidation eine Stunde lang bei dieser Temperatur durchgeführt.

Danach zeigte sich die ﬂüssige Phase wieder als hochviskose, leicht gelbliche Flüssigkeit, wie in Beispiel 1 a) beschrieben, die wie in Beispiel 2 b) beschrieben erhitzt wurde.

Salicylaldehyd war nach gaschromatographischer Analyse bei einem Umsatz von 16,9 % mit einer Selektivität von 52,3 % gebildet worden.

b) Diese Flüssigkeit wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei als organische Phase eine 9,7 Gew.-%ige Salicylaldehydlösung in Benzofuran erhalten wurde.

#### Beispiel 21

Es wurde in der gleichen Apparatur, wie in Beispiel 20 beschrieben, gearbeitet.

27 g Benzofuran mit einem 20 ppm Mangan entsprechenden Gehalt an Mangan(III)acetylacetonat wurden zusammen mit 3 g der nach Beispiel 20 a) erhaltenen Flüssigkeit 2 Stunden lang bei einer Temperatur der Heizflüssigkeit von 60°C oxidiert.

Das Oxidationsprodukt wurde dann wie in Beispiel 2 b) beschrieben erhitzt.

Nach gaschromatographischer Analyse wurde bei einem Umsatz von 14,2 % Salicylaldehyd mit einer Selektivität von 55 % erhalten.

#### Beispiel 22

Es wurde in der gleichen Apparatur, wie in Beispiel 20 beschrieben, gearbeitet. Anstelle von Sauerstoff wurde jedoch Luft eingeblasen.

Es wurden 30 g Benzofuran mit einem 70 ppm Nickel entsprechenden Gehalt an Nickel(II)acetylacetonat eingefüllt und

bei einer Temperatur der Heizflüssigkeit von 100°C 15 Minuten lang oxidiert und das Oxidationsprodukt anschließend wie in Beispiel 2 b) beschrieben erhitzt. Bei einem Umsatz von 14,3 % wurde Salicylaldehyd mit einer Selektivität von 31,1 % erhalten.

#### Beispiel 23

In einen 0,7 l Stahlautoklav wurden 98 g Benzofuran mit einem 100 ppm Kobalt entsprechenden Gehalt an Kobalt(III) acetylacetonat eingefüllt, der Autoklav verschlossen und Luft bis zu einem Druck von 30 bar aufgedrückt.

Der Autoklav wurde unter gutem Rühren auf 110°C aufgeheizt. Durch den Sauerstoffverbrauch der Reaktion war nach 20 Minuten ein Druckabfall auf 27 bar eingetreten, der mit Luft auf den Ausgangswert von 30 bar ausgeglichen wurde. Nach einer Stunde Reaktionszeit bei 110°C wurde das erhaltene Reaktionsgemisch 15 Minuten lang unter Rückfluß auf 180°C erhitzt und anschließend unter vermindertem Druck destilliert.

Es wurden 7,2 g Salicylaldehyd erhalten.

#### Beispiel 24

In einem 100 ml-Dreihalskolben, der mit Gaseinleitungsrohr, Rührer und Rückflußkühler versehen war, wurde durch 50 g

Benzofuran mit einem 450 ppm Nickel entsprechenden Gehalt an Nickel(II)acetylacetonat bei 160°C und Normaldruck stündlich 17 Normalliter Sauerstoff unter Rühren durchgeleitet.

Nach 3 Stunden waren 2,8 g Salicylaldehyd gebildet worden. Durch IR-spektroskopische und Kernresonanz-spektroskopische Analyse wurde sichergestellt, daß Salicylaldehyd als direktes Oxidationsprodukt gebildet worden war.

#### Beispiel 25

Es wurde mit der in Beispiel 20 beschriebenen Apparatur gearbeitet.

27 g eines Gemisches von 80 Gew.-% Benzofuran und 20 Gew.-% Benzol mit einem 40 ppm Nickel entsprechenden Gehalt an Nickel(II)-2-äthylhexanat und 3 g der nach Beispiel 20 a) erhaltenen Flüssigkeit, wurden 1 Stunde lang bei einer Temperatur der Heizflüssigkeit von 60°C mit Sauerstoff oxidiert. Nach einer Stunde Reaktionszeit und anschließendem Erhitzen wie in Beispiel 2 b) beschrieben waren nach gaschromatographischer Analyse 1,0 g Salicylaldehyd erhalten worden.

#### Beispiel 26

In der in Beispiel 20 beschriebenen Apparatur wurden 30 g eines Gemisches von 80 Gew.-% Benzofuran mit einem 150 ppm Chrom entsprechenden Gehalt an Chrom(III)-2-äthylhexanat und 20 Gew.-% Essigsäure bei einer

Temperatur der Heizflüssigkeit von 100°C eine Stunde lang mit Sauerstoff oxidiert.

Anschließend wurde die flüssige Phase mit 120 ml Wasser versetzt und mit verdünnter Natronlauge auf pH 5 eingestellt und dann der Wasserdampfdestillation unterworfen.

Die erhaltene organische Phase enthielt 4,1 Gew.-% Salicylaldehyd.

#### Beispiel 27

In einen 0,7 l Stahlautoklav wurden 100 ml einer Lösung von 70 % Benzofuran mit einem 20 ppm Eisen entsprechenden Gehalt an Eisen(III)acetylacetonat und 30 % n-Butanol eingefüllt, der Autoklav verschlossen und Luft bis zu einem Druck von 30 bar aufgedrückt.

Der Autoklav wurde unter gutem Rühren auf 90°C aufgeheizt. Bei Druckabfall durch den Sauerstoffverbrauch der Reaktion wurde mit Luft auf den Ausgangswert von 30 bar ausgeglichen.

Nach einer Stunde Reaktionszeit bei 90°C wurde das erhaltene Reaktionsgemisch der Wasserdampfdestillation unterworfen. Die dabei erhaltene organische Phase enthielt 2,4 Gew.-% Salicylaldehyd.

Beispiel 28

In die in Beispiel 20 beschriebene Apparatur wurden 30 g Benzofuran mit einem Gehalt von 2 Gew.-% Dicumylperoxid und einer 10 ppm Molybdän entsprechenden Menge Molybdänyl-acetylacetonat eingesetzt und 2 Stunden lang bei einer Temperatur der Heizflüssigkeit von 70°C oxidiert; anschließend wurde Oxidationsprodukt wie in Beispiel 2 b) beschrieben erhitzt.

Bei einem Umsatz von 32,6 % wurde Salicylaldehyd mit einer Selektivität von 46,4 % erhalten.

Beispiel 29

In die in Beispiel 20 beschriebene Apparatur wurden 30 g Benzofuran mit einem Gehalt von 2 Gew.-% tert.-Butylhydroperoxid und einer 10 ppm Kobalt entsprechenden Menge Kobalt(II)-2-äthylhexanat eingesetzt und 2 Stunden lang bei einer Temperatur der Heizflüssigkeit von 60°C oxidiert.

Anschließend wurde die organische Phase der Wasserdampfdestillation unterworfen; die dabei erhaltene organische Phase enthielt 5,5 Gew.-% Salicylaldehyd und 94,5 Gew.-% Benzofuran.

Beispiel 30

In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur wurden 30 g Benzofuran mit einem 20 ppm Mangan entsprechenden Gehalt an Mangan(III)acetylacetonat und 1,2 g Azodiisobuttersäurenitril eingesetzt und 2 Stunden lang bei 55°C und 20 bar Sauerstoffdruck oxidiert; anschließend wurde die flüssige Phase wie in Beispiel 2 b) beschrieben erhitzt.

Nach gaschromatographischer Analyse ergab sich ein Umsatz von 28,7 % bei einer Selektivität von 61,5 %.

Beispiel 31

In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur wurden 30 g Benzofuran mit einem 15 ppm Kupfer entsprechenden Gehalt an Kupfer(II)acetylacetonat und 0,6 g Azodiisobuttersäurenitril bei 55°C und 20 bar Sauerstoffdruck eine Stunde lang oxidiert; anschließend wurde der flüssige Autoklaveninhalt wie in Beispiel 2 b) beschrieben erhitzt.

Nach gaschromatographischer Analyse betrug der Umsatz 18,7 % bei einer Selektivität von 62,2 %.

Beispiel 32

In die in Beispiel 1 beschriebene Apparatur wurden 30 g eines Gemisches aus 62,6 Gew.-% Benzofuran, 35,4 Gew.-% Inden und 2 Gew.-% Azodiisobuttersäurenitril, das ferner



eine 20 ppm Nickel entsprechende Menge Nickel(II)acetylacetonat enthielt, eingefüllt und bei 65°C und 30 bar Sauerstoff 2 Stunden lang oxidiert; anschließend wurde der flüssige Autoklaveninhalt wie in Beispiel 2 b) beschrieben erhitzt.

Nach gaschromatographischer Analyse enthielt das Reaktionsprodukt 6,8 Gew.-% Salicylaldehyd.

#### Beispiel 33

In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur wurden 30 g 2-Methyl-Benzofuran mit einem 50 ppm Nickel entsprechenden Gehalt an Nickel(II)-2-äthylhexancarboxylat und 0,6 g Azodiisobuttersäurenitril 2 Stunden lang bei 80°C und 40 bar Sauerstoffdruck oxidiert.

Das erhaltene Oxidationsgemisch wurde bei 70°C unter Rückfluß 4 Stunden lang mit 120 ml Wasser gerührt. Danach wurde die organische Phase abgetrennt, die Salicylaldehyd und nicht umgesetztes 2-Methylbenzofuran enthielt.

Nach gaschromatographischer Bestimmung betrug der Umsatz 28,9 % bei einer Selektivität von 16,9 %.

#### Beispiel 34

In die in Beispiel 1 beschriebene Apparatur wurden 30 g 3-Methylbenzofuran mit einem 20 ppm Mangan entsprechenden Gehalt an Mangan(III)acetylacetonat eingefüllt und 10 Minuten lang bei 80°C und 40 bar Sauerstoffdruck oxidiert;

anschließend wurde auf die Reaktionstemperatur von 45°C heruntergekühlt und weitere 2 Stunden lang bei gleichem Sauerstoffdruck oxidiert.

Anschließend wurde das erhaltene Oxidationsgemisch bei 40°C mit Wasser behandelt.

Die organische Phase erhielt danach als Reaktionsprodukt 2-Hydroxyacetophenon. Nach gaschromatographischer Analyse betrug der Umsatz 24,1 % bei einer Selektivität von 73,1 %.

#### Beispiel 35

In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur wurden 27 g 3-Methylbenzofuran mit einem 15 ppm Mangan entsprechenden Gehalt an Mangan(III)acetylacetonat und 3 g des nach Beispiel 34 erhaltenen Reaktionsgemisches 5 Stunden lang bei 35°C und 30 bar Sauerstoffdruck oxidiert.

Nach anschließender Behandlung mit Wasser gemäß Beispiel 31 wurde durch gaschromatographische Analyse ein Umsatz von 10,4 % bei einer Selektivität von 75,8 % ermittelt.

#### Beispiel 36

In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur wurden 30 g 3-Methylbenzofuran mit einem Gehalt von Kobalt(III)-acetylacetonat entsprechend 20 ppm Kobalt und 1,2 g Azodiisobuttersäurenitril 8 Stunden lang bei 25°C und 30 bar Sauerstoff oxidiert und das erhaltene Oxidationsprodukt anschließend gemäß Beispiel 34 mit Wasser behandelt.

Nach gaschromatographischer Analyse wurde 2-Hydroxyaceto-phenon mit einer Selektivität von 78,8 % bei einem Umsatz von 7,3 % 3-Methyl-Benzofuran erhalten.

#### Beispiel 37

In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur wurden 25 g 3-Phenylbenzofuran im Gemisch mit 0,5 g Azodiisobuttersäurenitril und einer 20 ppm entsprechenden Menge Kupfer (II)acetylacetonat 2 Stunden lang bei 70°C und 30 bar Sauerstoffdruck oxidiert.

Das erhaltene Oxidationsgemisch wurde anschließend 15 Minuten lang auf 180°C erhitzt. In diesem Reaktionsgemisch wurde 2-Hydroxybenzophenon als Reaktionsprodukt durch gaschromatographische in Verbindung mit massenspektroskopischer Analyse identifiziert. Nach der gaschromatographischen Analyse betrug der Umsatz 29,2 % bei einer Selektivität von 44,8 %.

#### Beispiel 38

In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur wurden 30 g 5-Chlorbenzofuran mit einem 10 ppm Mangan entsprechenden Gehalt an Mangan(III)acetylacetonat 10 Minuten lang bei einer Temperatur von 95°C bei 40 bar Sauerstoffdruck oxidiert. Dann wurde auf 70°C heruntergekühlt und die Oxidation 2 Stunden lang bei dieser Temperatur fortgesetzt.

Das erhaltene Oxidationsgemisch wurde bei 100°C 20 Minuten lang mit Wasser gerührt und anschließend der Wasserdampfdestillation unterworfen. Die organische Phase des Destillats enthielt als Reaktionsprodukt 2-Hydroxy-5-chlorbenzaldehyd; nach gaschromatographischer Analyse betrug der Umsatz 57,3 % bei einer Selektivität von 66,9 %.

#### Beispiel 39

In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur wurden 30 g 5-Chlorbenzofuran mit einem 20 ppm Mangan entsprechenden Gehalt an Mangan(III)acetylacetonat und von 0,6 g Azodiisobuttersäurenitril eine Stunde lang bei 70°C und 40 bar Sauerstoffdruck oxidiert; anschließend wurde der flüssige Autoklaveninhalt wie in Beispiel 2 b) beschrieben erhitzt.

Nach gaschromatographischer Analyse betrug der Umsatz 44,6 % und die Selektivität 60,9 %.

#### Beispiel 40

In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur wurden 30 g 5,7-Dimethylbenzofuran mit einem 20 ppm Nickel entsprechenden Gehalt an Nickel(II)-2-äthylhexanat und 0,6 g Azodiisobuttersäurenitril 2 Stunden lang bei 65°C und 30 bar Sauerstoffdruck oxidiert.

Anschließend wurde das Oxidationsgemisch 15 Minuten lang unter Rückfluß auf  $190^{\circ}\text{C}$  erhitzt.

Als Reaktionsprodukt wurde 2-Hydroxy-3,5-dimethylbenzaldehyd erhalten, der durch infrarotspektrometrische und massenspektroskopische Analyse identifiziert wurde. Durch gaschromatographische Analyse wurde ein Umsatz von 29,2 % bei einer Selektivität von 51,8 % ermittelt.

#### Beispiel 41

In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur wurden 30 g 5-Nitrobenzofuran mit einem 40 ppm Kobalt entsprechenden Gehalt an Kobalt(II)-2-äthylhexanat eine Stunde lang bei  $125^{\circ}\text{C}$  und 30 bar Sauerstoffdruck oxidiert. Das so erhaltene Oxidationsprodukt wurde anschließend bei  $200^{\circ}\text{C}$  15 Minuten lang unter Rückfluß erhitzt.

Als Endprodukt wurde in diesem Reaktionsgemisch 2-Hydroxy-5-nitrobenzaldehyd durch IR-spektroskopische Analyse nachgewiesen. Seine Konzentration betrug nach gaschromatographischer Analyse nach der Methode des inneren Standards 1,8 Gew.-%.

#### Beispiel 42

In die in Beispiel 1 beschriebene Apparatur wurden 30 g Naphtho[1,2-b]furan mit einem 50 ppm Kobalt entsprechenden Gehalt an Kobalt(III)acetylacetonat eingefüllt.

Bei 30 bar Sauerstoffdruck wurde 10 Minuten lang auf 90°C erhitzt und anschließend auf 60°C abgekühlt und bei dieser Temperatur 2 Stunden lang bei gleichem Sauerstoffdruck oxidiert.

Das Oxidationsprodukt wurde anschließend mit 200 ml Wasser bei 80°C 20 Minuten lang gerührt. Nach Abtrennung der organischen Phase wurde in dieser 1-Hydroxy-2-naphthaldehyd als Endprodukt identifiziert.

Die Konzentration des 1-Hydroxy-2-naphthaldehyds in der organischen Phase betrug nach gaschromatographischer Analyse 3,7 Gew.-%.